

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002155

International filing date: 14 February 2005 (14.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-051516
Filing date: 26 February 2004 (26.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 30 June 2005 (30.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

09.06.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 2月26日

出願番号
Application Number: 特願2004-051516

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号

The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

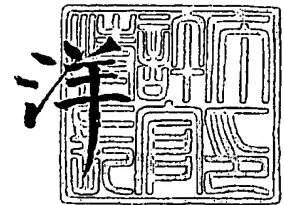
J P 2004-051516

出願人
Applicant(s): コニカミノルタオプト株式会社

2005年 6月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2005-3048027

【書類名】 特許願
【整理番号】 OH0039257
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G02B 1/04
L08F210/14
G11B 7/13

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 中村 和明

【発明者】
【住所又は居所】 東京都日野市さくら町 1 番地 コニカミノルタテクノロジーセンタ
ー株式会社内
【氏名】 倉地 育夫

【特許出願人】
【識別番号】 303000408
【氏名又は名称】 コニカミノルタオプト株式会社
【代表者】 松丸 隆

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 201559
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

(a) 少なくとも 1 種のシラノール化合物、(b) 少なくとも 1 種のグリニヤール化合物、(c) 少なくとも 1 種のハロゲン化チタン及び (d) アミン、酸アミド、ホスフィン、リン酸エステル、リン酸アミド、ケトン及びカルボン酸エステルから選ばれた少なくとも 1 種の電子供与化合物とを、 $0 \leq (d) / (b) < 0.1$ (mol/mol) の条件で接触させて得られるチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物からなる触媒系とを用いて、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【請求項 2】

前記オレフィンは、少なくとも 1 種の環状オレフィンを含有することを特徴とする請求項 1 に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項 3】

(a) 少なくとも 1 種のシラノール化合物、(b) 少なくとも 1 種のグリニヤール化合物、(c) 少なくとも 1 種のハロゲン化チタン及び (d) アミン、酸アミド、ホスフィン、リン酸エステル、リン酸アミド、ケトン及びカルボン酸エステルから選ばれた少なくとも 1 種の電子供与化合物とを、 $0 \leq (d) / (b) < 0.1$ (mol/mol) の条件で接触させて得られるチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物からなる触媒系とを用いて、オレフィンを重合し、更に水素添加して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【請求項 4】

前記重合体は、可塑剤または酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項 5】

少なくともブルーレーザーを用いた光学系に用いられる樹脂レンズであることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の光学用樹脂レンズ。

【請求項 6】

少なくともブルーレーザーを用いたピックアップ装置に用いられる光ディスク用ピックアップレンズであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光学用樹脂レンズ。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学用樹脂レンズ

【技術分野】

【0001】

本発明は、情報記録装置に用いられる新規の光学用樹脂レンズに関する。

【背景技術】

【0002】

光学的に透明なプラスチックはその軽量性、量産性の高さから光学製品に広く用いられている。カメラ、フィルム一体型カメラ（レンズ付きフィルム）、ビデオカメラ等の各種カメラ、CD、CD-ROM、CD-R、CD-RW、CD-Video、MO、DVD等の光ピックアップ装置、複写機及びプリンター等のOA機器といった各種機器等に使用される高性能光学用レンズには、これまでポリメチルメタクリレート（PMMA）、ポリカーボネート（PC）、シクロポリオレフィン（CO）等の透明熱可塑性樹脂を用いて射出成型されたプラスチックレンズ等を、その光学系の一部または全部に使用されてきた。

【0003】

例えば、PMMA（ポリメチルメタクリレート）は光学異方性が小さくよく利用されている樹脂であるが、屈折率が1.49と小さく、吸湿性が大きい、湿度変化による膨縮が大きい、耐熱性が比較的低い等の問題点を有していた。

【0004】

この様な欠点を改善することを目的として、メチルメタクリレートの側鎖に嵩高く、疎水性の置換基を有するメタクリレートモノマーを共重合する等の方法が数多く報告されているが、長時間にわたりレーザ光を照射する条件下で、高い精度や高い安定性が求められるプラスチックレンズに使用するには、耐熱性の問題が残されていた。また、従来公知のPC（ポリカーボネート）は、屈折率が1.59と比較的大きく、吸湿性は比較的小さいという特性を有し、レンズ、光ディスク等に用いられているが、一方では、熔融粘度が高く、成型時に歪が残り易い。また、ベンゼン環が分子配向を起こし易く、成型時に光学異方性が生じ易いという問題点があった。

【0005】

この問題点を解決する為に、分子量を小さくして熔融粘度を低下させて成型性を向上させたり、分子配向を軽減させる目的で、側鎖にベンゼン環をもつポリスチレンとのブロック共重合をしたり、側鎖にベンゼン環を有するモノマーを用いる等の方法が開示されている。

【0006】

しかし、成型樹脂の強度低下や相分離の為に光学的な不均一性が生じ易かったり、流動性が改善されにくい等から必ずしも満足し得るものではなく、耐熱性が比較的高い樹脂であるが、成型体が複屈折を生じやすいので、高精度が要求されるプラスチックレンズには用いられていないのが現状である。

【0007】

また、骨格全体もしくはその一部に環状構造を有するシクロポリオレフィン（青色透過性を持つが、PC（ポリカーボネート）と比較して、光学異方性は小さいものの、高性能プラスチックレンズとして用いるには必ずしも満足できるものではなかった）ので、その改良に向け、様々な試みがなされている。

【0008】

例えば、低複屈折、高耐熱性、高耐湿性を有するシクロポリオレフィン系重合体（特許文献1参照）や、シクロポリオレフィン系重合体を水素添加処理することにより、色相改善を目的として開発されたポリマー（特許文献2参照）、スチレンとブタジエンとのブロック重合体の芳香環部分を含む不飽和結合を水素化した特定構造の重合体が透明性、低複屈折性、機械的強度に優れ、大型で薄型のレンズの作製を可能にした樹脂（特許文献3参照）など、材料の改良がなされてきたが、PMMAよりも耐熱性の高い材料を使用しても、長時間レーザ光を照射すると、物性が損なわれるといった問題が依然未解決のまま残さ

れていた。

【0009】

近年、CD-R、DVDやMOなどの光を使った高密度高速記録方式が盛んに研究され、実用化されている中で、光学系に求められる基準は更に厳しくなっている。高速にディスクが回転する場合、光学性能がデータ書込及び読み出し精度に大きく響いてくる。また、高密度を求める場合にも、光学系の集光力とその安定性が記録密度に直接影響する。光学異方性が大きいと、焦点が1点に定まらず、高密度、高速どちらにとっても不利である。

【0010】

一方、VTRやデジタルスチルカメラ(DSC)などは、より高解像度を求めて研究が盛んに行われているが、これらにはCCD配列と撮影シーンの周波数の関係でモアレ縞を生じ、撮像に縞模様が現れる場合がある。この現象を防ぐためにローパスフィルタが用いられるが、これら撮像機器のプラスチックレンズにPC(ポリカーボネート)を用いる場合が多く、レンズ自体の光学異方性が大きいと1枚のローパスフィルタでは縞模様を解消できず、2枚以上で対応せざるを得ないという問題点が挙げられる。

【0011】

ローパスフィルタは水晶を用いるため高価であり、これではコスト高となるという問題点がある。上記問題を解決するため光学異方性が小さく、且つ、屈折率が高い素材としては、フルオレン骨格を含む樹脂または光学用レンズがあげられる(特許文献4～9参照)。しかしながら、光学性能の要求が厳しく、作製も難しい高密度高速記録用、あるいは撮像用などの高性能光学用レンズに適用した例はない。また、近年、これらの高性能レンズは小型軽量化の流れからどんどん小さくなっている。

【0012】

上記のような高性能光学用レンズを、成型法等を用いて樹脂を加工する場合、前記樹脂の注入部は圧力が集中するので、ひずみが起きやすく、特に小さいレンズを作る場合、面積の割合からそのひずみが光学面に影響を及ぼしやすく、その結果、内部応力が発生し、光学異方性を生じやすいという問題点がある。また、長時間のレーザ照射またはその他の光エネルギー照射条件下での温度が上がれば、レンズ中の白濁発生という問題点が顕著に現れるが、解決手段は提案されていないのが現状である。

【特許文献1】特開平5-230148号公報

【特許文献2】特開2002-105131号公報

【特許文献3】特開2002-148401号公報

【特許文献4】特開平7-198901号公報

【特許文献5】特開平8-109249号公報

【特許文献6】特開平9-302077号公報

【特許文献7】特開平8-160222号公報

【特許文献8】特開平5-215902号公報

【特許文献9】特開平6-287230号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、長時間のレーザ照射あるいはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化せずに高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供する。

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。

【0015】

(請求項1)

(a) 少なくとも1種のシラノール化合物、(b) 少なくとも1種のグリニヤール化合物

出証特2005-3048027

、(c) 少なくとも1種のハロゲン化チタン及び(d) アミン、酸アミド、ホスフィン、リン酸エステル、リン酸アミド、ケトン及びカルボン酸エステルから選ばれた少なくとも1種の電子供与化合物とを、 $0 \leq (d) / (b) < 0.1$ (mol/mol) の条件で接触させて得られるチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物からなる触媒系とを用いて、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【0016】

(請求項2)

前記オレフィンは、少なくとも1種の環状オレフィンを含有することを特徴とする請求項1に記載の光学用樹脂レンズ。

【0017】

(請求項3)

(a) 少なくとも1種のシラノール化合物、(b) 少なくとも1種のグリニヤール化合物、(c) 少なくとも1種のハロゲン化チタン及び(d) アミン、酸アミド、ホスフィン、リン酸エステル、リン酸アミド、ケトン及びカルボン酸エステルから選ばれた少なくとも1種の電子供与化合物とを、 $0 \leq (d) / (b) < 0.1$ (mol/mol) の条件で接触させて得られるチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物からなる触媒系とを用いて、オレフィンを重合し、更に水素添加して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【0018】

(請求項4)

前記重合体は、可塑剤または酸化防止剤を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【0019】

(請求項5)

少なくともブルーレーザーを用いた光学系に用いられる樹脂レンズであることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【0020】

(請求項6)

少なくともブルーレーザーを用いたピックアップ装置に用いられる光ディスク用ピックアップレンズであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の光学用樹脂レンズ。

【発明の効果】

【0021】

本発明によれば、長時間のレーザー照射あるいはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化せずに、高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0022】

以下、本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明する。

【0023】

ポリオレフィン類の重合は、1953年にKarl Zieglerがリチウムやアルミニウムなどの有機アルカリ金属を用い、1MPa程度の穏和な条件下でエチレンを重合させることができるZiegler触媒を発見し、1954年にNattaが $TiCl_4$ を還元して結晶性の $TiCl_3$ とした後、アルキルアルミニウムと組み合わせ結晶性のポリプロピレンの重合に成功してから精力的な研究がなされてきた。

【0024】

エチレンの重合は、当初 $TiCl_4$ をそのまま用いていたため、重合容器壁面へのポリマー付着やポリマー粒子の性状不良といった生産性悪化をもたらすという問題を抱えていた。その後の改良で、 $TiCl_4$ を還元して得られる不溶性の $TiCl_3$ を用いることで工業化に至ったが、重合活性が低くポリマー中に多量に残留する触媒成分を除去するための

煩雑な脱灰工程を必要とした。また、ポリプロピレンでは立体規則性が不十分であったため、アタクチックポリマーを除去する工程も必要になるなど、製造プロセスも煩雑でエネルギー多消費であった。1973年のオイルショックを境に電力、用役等の大幅高騰は製造プロセスの徹底的な簡素化や収率、選択性の大幅改良を必要不可欠とした。この命題の解決に向けたアプローチとして、1968年に三井石油化学社はエチレンに極めて高い活性を示す $MgCl_2$ 担持型Ti触媒を見出した。その後、種々の高重合活性担体付オレフィン重合用触媒が種々提案されている。例えば、特開昭48-92489号公報には、ジフェニルシランジオールとグリニヤール化合物とを反応生成物に、チタン又はバナジウムのハロゲン化合物を反応させて得られる固体触媒をエチレンの重合に使用することが提案されている。また、特開昭46-34098号公報及び同47-42137号公報においては、マグネシウムのアルコレートとハロゲン化チタンとの反応生成物を、また、特開昭45-9548号公報においては、マグネシウムの酸化化合物とハロゲン化チタンとの反応生成物をオレフィンの重合に使用することが提案されている。1975年には、三井石油化学社、Montedison社は、 $MgCl_2$ 担持型Ti触媒に電子供与体を導入した触媒が、重合活性と立体規則性のいずれも高めることを見出し、プロピレンの立体規則性重合についても高活性化をもたらした。

【0025】

一方、光学樹脂レンズに用いられているシクロオレフィンの重合は、MoまたはWを触媒としたシクロブテン、シクロペンテンの開環メタセシス重合が、1964年にNattaらにより見い出されて以来、1992年にGrubbsらにより発表されたRuのビニルカルベン錯体等種々の高活性触媒が開発され、また、高立体選択性の開発が行われてきた。しかし、現在開環メタセシス重合を用いたポリマーが光学材料として利用されているが、本発明の主な目的の1つである長時間のブルーレーザ照射またはその他の高光エネルギー照射条件下では、光学特性の劣化を示し、高耐久性を示す光学用樹脂レンズが得られていないのが現状であった。

【0026】

そこで、本発明者らは、上記欠点を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、(a)少なくとも1種のシラノール化合物、(b)少なくとも1種のグリニヤール化合物、(c)少なくとも1種のハロゲン化チタン及び(d)アミン、酸アミド、ホスフィン、リン酸エステル、リン酸アミド、ケトン及びカルボン酸エステルから選ばれた少なくとも1種の電子供与化合物とを、 $0 \leq (d)/(b) < 0.1$ (mol/mol)の条件で接触させて得られるチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物からなる触媒系とを用いて、オレフィンを重合して得られる重合体を用いた光学用樹脂レンズで、光学特性の耐久性が高い光学用樹脂レンズが得られるという知見を得て、本発明を完成するに至った。

【0027】

はじめに、本発明に係る(a)少なくとも1種のシラノール化合物、(b)少なくとも1種のグリニヤール化合物、(c)少なくとも1種のハロゲン化チタン及び(d)アミン、酸アミド、ホスフィン、リン酸エステル、リン酸アミド、ケトン及びカルボン酸エステルから選ばれた少なくとも1種の電子供与化合物とを、 $0 \leq (d)/(b) < 0.1$ (mol/mol)の条件で接触させて得られるチタン含有固体触媒の各成分について説明する。

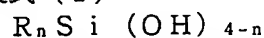
【0028】

(a) シラノール化合物

本発明に係るシラノール化合物は、下記一般式(I)で表すことができる。

【0029】

一般式(I)



上記一般式(1)において、Rは炭化水素基を表し、nは1、2又は3を表す。

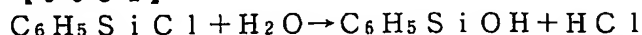
【0030】

シラノール化合物は、例えば、下式に示すように、対応するハロゲン化合物を加水分解

出証特2005-3048027

することによって容易に合成することができる。

【0031】



具体的には、Rとしては炭素数20までのアルキル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリール、アラルキル、アルカリール及びシクロアラルキル等の各基が挙げられる。特に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、デシル等のアルキル基、フェニル等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基が好ましい。また、nは1、2又は3を取り得るが、シラノール化合物の安定性の観点からは、nが2又は3のものが好ましい。

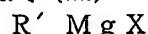
【0032】

(b) グリニヤール化合物

本発明に係るグリニヤール化合物は、下記一般式(II)で表すことができる。

【0033】

一般式(II)



一般式(II)において、R'は炭化水素基を表し、Xはハロゲン原子を表す。

【0034】

具体的には、R'として炭素数20までのアルキル基、アリール基、アラルキル基等が挙げられる。特に、メチル、エチル、プロピル、ブチル、アミル、ヘキシル等のアルキル基、フェニル等のアリール基、ベンジル基等のアラルキル基が好ましい。また、Xとしては、例えば、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

【0035】

これらグリニヤール化合物は、通常エーテル溶液又はエーテル付加体として使用される。エーテルとしては、例えば、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオクチルエーテル等が挙げられる。

【0036】

(c) ハロゲン化チタン

ハロゲン化チタンとしては、例えば、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、三塩化チタン、二塩化チタン、オキシ二塩化チタンのようなオキシジハロゲノチタン等が挙げられる。特に好ましいのは、四塩化チタンである。

【0037】

(d) 電子供与性化合物

アミン及び酸アミドから選ばれた窒素含有化合物、ホスフィン、リン酸エステル及びリン酸アミドから選ばれたリン含有化合物、並びにケトン及びカルボン酸エステルから選ばれた酸素含有化合物が使用できる。具体的には、テトラメチルエチレンジアミン、テトラエチルエチレンジアミン、アセトアミド等の窒素含有化合物、トリエチルリン酸エステル、トリブチルリン酸エステル、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、トリエチルホスフィンオキサイド、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリスーノニルフェニルホスファイト、ヘキサメチルリン酸トリアミド等のリン含有化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸フェニル、p-メトキシ安息香酸メチル、p-メトキシ安息香酸エチル、p-メトキシ安息香酸プロピル、m-メトキシ安息香酸ブチル、o-メトキシ安息香酸フェニル、p-エトキシ安息香酸メチル、o-エトキシ安息香酸エチル、酢酸フェニル、プロピオン酸フェニル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、クロトン酸プロピル、クロトン酸ブチル、ケイ皮酸エチル、ケイ皮酸プロピル、ケイ皮酸ブチル、ジメチルグリシンエチルエステル、ジメチルグリシンプロピルエステル、ジメチルグリシンブチルエステル、ジフェニルグリシンエチルエステル、ジフェニルグリシンプロピルエステル、ジフェニルグリシンブチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル等の酸素含有化合物が挙げられる。特に、リン酸エステル、カルボン酸エステルが好ましい。

【0038】

また、添加量はグリニヤール化合物のモル数の $1/10$ 未満が好ましく、更に好ましくは $1/20$ 以下である。

【0039】

本発明において、上述した (a)、(b)、(c) 及び (d) の4成分を適宜の順序に接触させて、チタン含有固体触媒を得る。

【0040】

例えば、

方法A: (d) 電子供与性化合物の存在下で、(a) シラノール化合物と (b) グリニヤール化合物とを接触反応させ、次いで (c) ハロゲン化チタンで処理する方法

方法B: (a) シラノール化合物と (b) グリニヤール化合物とを接触反応させて得られた生成物に、(d) 電子供与性化合物を添加して処理し、次いで (c) ハロゲン化チタンで処理する方法

方法C: (a) シラノール化合物と (b) グリニヤール化合物とを接触反応させて得られた生成物を、(c) ハロゲン化チタンで処理し、次いで (d) 電子供与性化合物で処理する方法

等、種々の方法によって得ることができる。

【0041】

これらの各方法において、シラノール化合物、グリニヤール化合物及び電子供与性化合物は、純粋なものでもよく、また適宜希釈剤で希釈して用いても良い。希釈剤としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ドデカン、流動パラフィン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテルなどが挙げられる。

【0042】

更に、チタン含有固体触媒の接触法を上記方法A～方法Cの場合について具体的に説明する。

【0043】

方法A: 電子供与性化合物に、 $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは室温以下で、シラノール化合物、グリニヤール化合物を添加し、 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ に昇温して数時間反応させる。次いで、この生成物を常圧、或いは減圧乾燥等により乾燥して粉末状態にしたものにハロゲン化チタンを添加し、 $60 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 130^{\circ}\text{C}$ にて0.1時間以上、好ましくは0.5～1.0時間処理する。粉末状態としたものをハロゲン化チタンで処理した場合は、その処理物に炭化水素溶媒を添加して、固体を析出させる。炭化水素溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン、*n*-ドデカン、流動パラフィン等の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素等が使用できる。

【0044】

方法B: $-50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは室温以下でシラノール化合物の懸濁液にグリニヤール化合物を添加するか、その逆の方法によって両者を接触させる。次いで、 $50 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、特に好ましくは $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ で数時間反応させる。室温に冷却した後、電子供与性化合物を添加し、 $60 \sim 200^{\circ}\text{C}$ に昇温して、更に0.1時間以上処理する。その際、電子供与性化合物に希釈剤として、例えば、トルエン、キシレン、灯油等を用いれば、その沸点で処理できるので操作上便利であるが、電子供与性化合物を添加した後、希釈剤を留去し、乾燥させたものを上記温度にて処理することができる。次いで、この生成物を上記方法Aと同様にして、ハロゲン化チタンで処理する。

【0045】

方法C: 上記方法Bと同様にして、シラノール化合物とグリニヤール化合物とを接触させ、得られた生成物を上記方法Aと同様にしてハロゲン化チタンで処理する。次いで、上記方法Bと同様にして、電子供与性化合物で処理する。

【0046】

これらの方法で使用される各成分量は、次の範囲から選ばれる。

【0047】

シラノール化合物の水酸基／グリニヤール化合物のアルキル基＝0.1～1.0、好ましくは1～2（モル比）

電子供与性化合物／グリニヤール化合物＝0.1未満、好ましくは0.05以下（モル比）

ハロゲン化チタン／グリニヤール化合物＝0.1～50、好ましくは1～20（モル比）

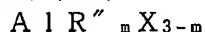
かくして、シラノール化合物、グリニヤール化合物、ハロゲン化チタン及び特定の化合物から選ばれた電子供与性化合物の各成分を接触反応することによって、チタン含量0.1～20質量%、好ましくは0.1～10質量%の淡黄褐色の固体を得ることができる。これを、前記炭化水素溶媒で洗浄してオレフィンの重合に使用する。

【0048】

オレフィンの重合は、前記チタン含有固体触媒成分と有機アルミニウム化合物とを組み合わせた触媒系を使用して行なう。有機アルミニウム化合物としては、例えば、下記一般式(III)で表される化合物が好ましい。

【0049】

一般式 (III)



上記一般式(III)において、R''は炭素数1～8のアルキル基を表し、R''が2個以上である時は、それぞれ異なっても良い。mは1～3の整数、Xはハロゲン原子を示す。

【0050】

具体的な化合物としては、特に、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム等トリアルキルアルミニウムが好ましい。

【0051】

有機アルミニウム化合物の使用量は、Ti 1原子あたり1～100モル、好ましくは1～15モル、特に好ましくは2～8モルの範囲から選ばれる。

【0052】

本発明において、重合又は共重合反応は、不活性炭化水素溶媒等の存在下で溶液重合、或いはスラリー重合、そして溶媒不存在下での気相重合など種種の重合方法を取り得る。更に、必要に応じて公知の第3成分を添加することもできる。

【0053】

本発明に係るオレフィンとしては、少なくとも1種の環状オレフィンを含有することが好ましい。

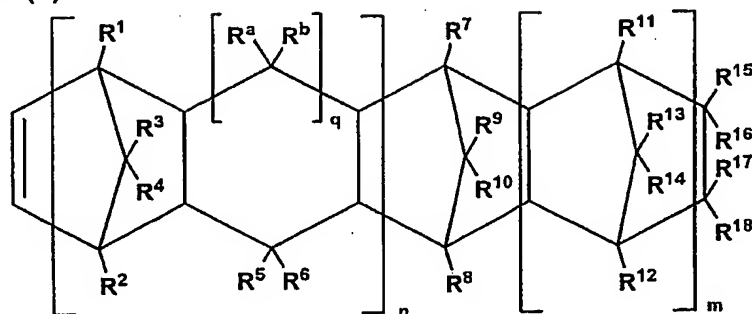
【0054】

本発明で好ましく用いられる重合体又は重合体を構成する環状オレフィンとしては、下記一般式(1)または(2)で表される環状オレフィンが挙げられる。

【0055】

【化1】

一般式(1)



【0056】

上記一般式(1)において、 n は0または1であり、 m は0または1以上の整数であり、 q は0または1である。なお、 q が1の場合には、 R^a 及び R^b は、それぞれ独立に、下記に示す原子または炭化水素基であり、 q が0の場合には、 R^a 、 R^b の結合はなくなり、両側の炭素原子が結合して5員環を形成する。

【0057】

$R^1 \sim R^{18}$ ならびに R^a 及び R^b は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここでハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

【0058】

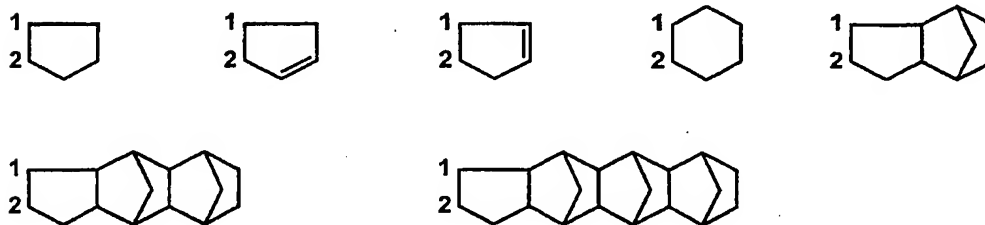
また、炭化水素基としては、それぞれ独立に、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基、芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基及びオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、フェニル基、ナフチル基が例示される。これらの炭化水素基は、その水素原子がハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0059】

更に一般式(1)において、 $R^{15} \sim R^{18}$ がそれぞれ結合して(互いに共同して)単環または多環を形成していてもよく、しかも、このようにして形成された単環または多環は二重結合を有していてもよい。ここで、形成される単環または多環の具体例を下記に示す。

【0060】

【化2】



【0061】

上記例示において、1または2の番号が付された炭素原子は、一般式(1)におけるそれぞれ R^{15} (R^{16}) または R^{17} (R^{18}) が結合している炭素原子を示している。また R^{15} と R^{16} とで、または R^{17} と R^{18} とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなア

ルキリデン基は、通常、炭素原子数2～20のアルキリデン基であり、このようなアルキリデン基としては、例えば、エチリデン基、プロピリデン基及びイソプロピリデン基を挙げることができる。

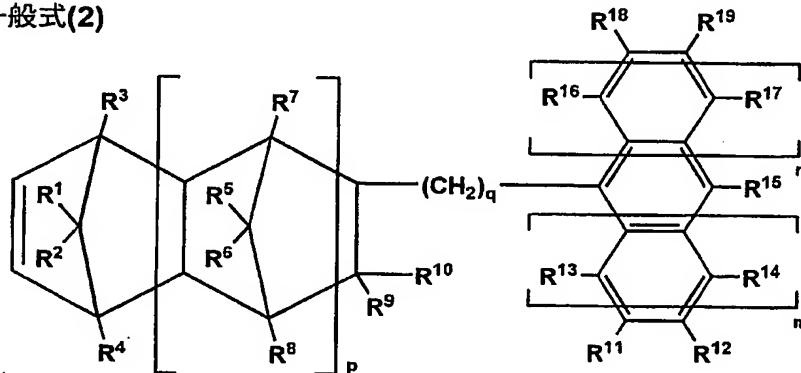
【0062】

次いで、前記一般式(2)で表される環状オレフィンについて説明する。

【0063】

【化3】

一般式(2)



【0064】

上記一般式(2)において、 p 及び q は0または1以上の整数であり、 m 及び n は0、1または2である。また $R^1 \sim R^{19}$ は、それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。ハロゲン原子は、前記一般式(1)におけるハロゲン原子と同じ意味である。

【0065】

炭化水素基としては、それぞれ独立に炭素原子数1～20のアルキル基、炭素原子数1～20のハロゲン化アルキル基、炭素原子数3～15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基及びオクタデシル基が挙げられ、シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基及びアラルキル基、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基及びフェニルエチル基が例示される。

【0066】

また、アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基及びプロポキシ基などを例示することができる。これらの炭化水素基及びアルコキシ基は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子で置換されていてもよい。

【0067】

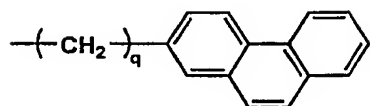
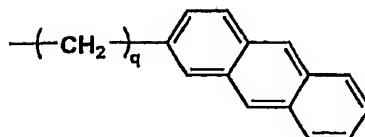
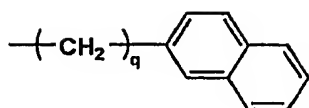
ここで、 R^9 及び R^{10} が結合している炭素原子と、 R^{13} が結合している炭素原子または R^{11} が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1～3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち上記二個の炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 R^9 及び R^{13} で表される基が、または R^{10} 及び R^{11} で表される基が、互いに共同して、メチレン基($-\text{CH}_2-$)、エチレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$)またはプロピレン基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$)のうちのいずれかのアルキレン基を形成している。

【0068】

更に、 $n=m=0$ のとき、 R^{15} と R^{12} または R^{15} と R^{19} とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。この場合の単環または多環の芳香族環として、例えば、下記のような R^{15} と R^{12} が更に芳香族環を形成している基が挙げられる。

【0069】

【化 4】



【0070】

ここで q は、一般式 (2) における q と同義である。

【0071】

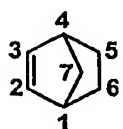
上記のような一般式 (1) または一般式 (2) で表される環状オレフィンのより具体的な例としては、例えば、ビシクロ-2-ヘプテン誘導体 (ビシクロヘプト-2-エン誘導体)、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1, 4-メタノ-1, 4, 4a, 5, 10, 10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

【0072】

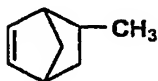
以下に、本発明に係る一般式 (1) または (2) で表される環状オレフィンのより具体的な例を示す。

【0073】

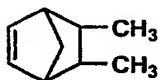
【化5】



ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン
(=ノルボルネン)



5-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



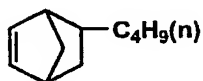
5,6-ジメチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



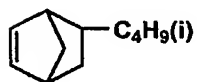
1-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



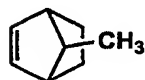
5-エチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-n-ブチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-イソブチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン



7-メチルビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

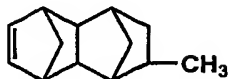
等のビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン誘導体；

【0074】

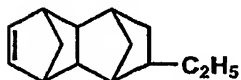
【化6】



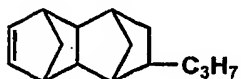
テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



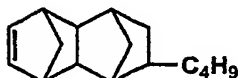
8-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



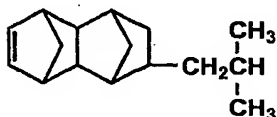
8-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-プロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



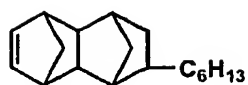
8-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



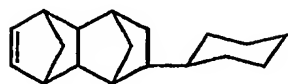
8-イソブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0075】

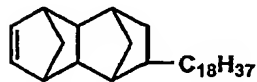
【化7】



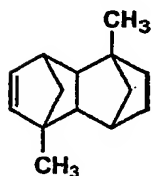
8-ヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



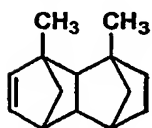
8-シクロヘキシルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



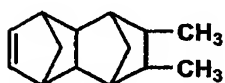
8-ステアリルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



5,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



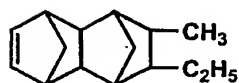
2,10-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



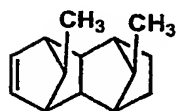
8,9-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0076】

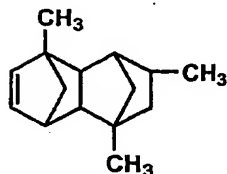
【化 8】



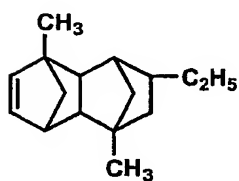
8-エチル-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



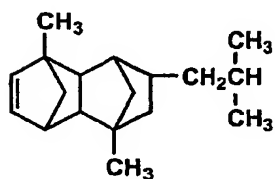
11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



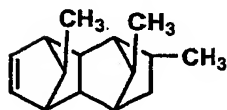
2,7,9-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



2,7-ジメチル-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



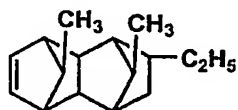
9-イソブチル-2,7-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



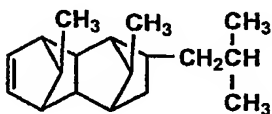
9,11,12-トリメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0077】

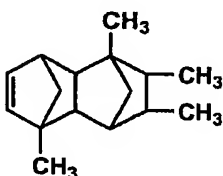
【化9】



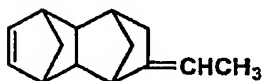
9-エチル-11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



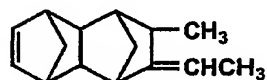
9-イソブチル-11,12-ジメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



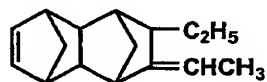
5,8,9,10-テトラメチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-エチリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



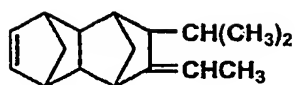
8-エチリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



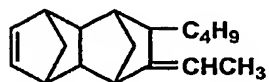
8-エチリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0078】

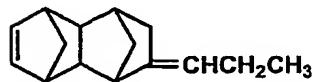
【化10】



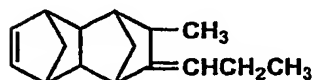
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



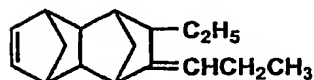
8-エチリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



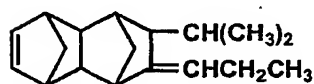
8-n-プロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



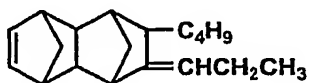
8-n-プロピリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



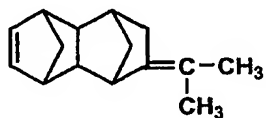
8-n-プロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0079】

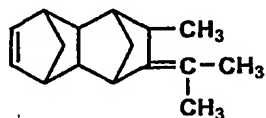
【化11】



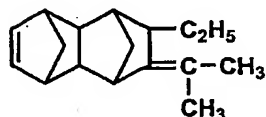
8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



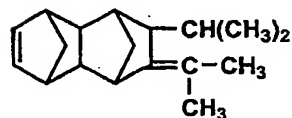
8-イソプロピリデンテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



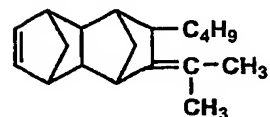
8-イソプロピリデン-9-メチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-エチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



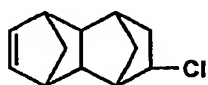
8-イソプロピリデン-9-イソプロピルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



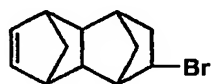
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0080】

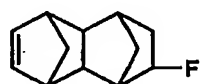
【化12】



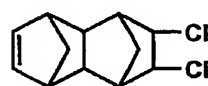
8-クロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-ブロモテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-フルオロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

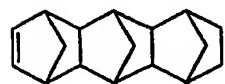


8,9-ジクロロテトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

等のテトラシクロ[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン誘導体；

【0081】

【化13】



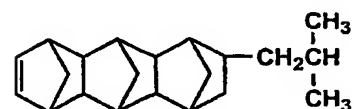
ヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



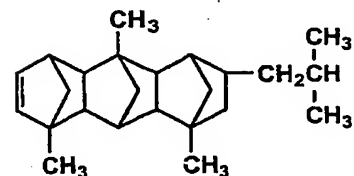
12-メチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



12-エチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン



1,6,10-トリメチル-12-イソブチルヘキサシクロ
[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン

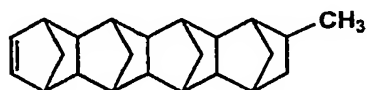
等のヘキサシクロ[6.6.1.1^{3.6}.1^{10.13}.0^{2.7}.0^{9.14}]-4-ヘプタデセン誘導体；

【0082】

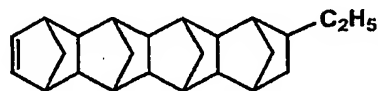
【化14】



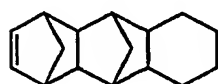
オクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

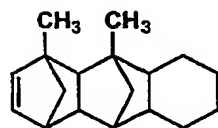
15-メチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン

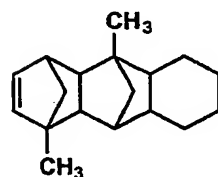
15-エチルオクタシクロ

[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン等のオクタシクロ[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]-5-ドコセン誘導体；

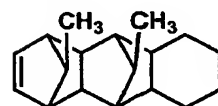
ペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン

1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン

1,6-ジメチルペンタシクロ

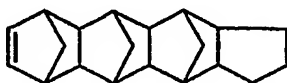
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン

15,16-ジメチルペンタシクロ

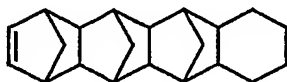
[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン等のペンタシクロ[6.6.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,14}]-4-ヘキサデセン誘導体；

【0083】

【化15】



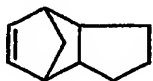
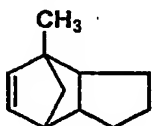
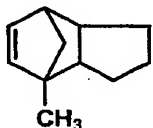
ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.17}.0^{3.8}.0^{12.16}]-5-エイコセン

ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{2.9}.1^{4.7}.1^{11.17}.0^{3.8}.0^{12.16}]-5-ヘンエイコセン

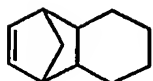
等のヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体あるいは
ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；

トリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン2-メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン5-メチルトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン

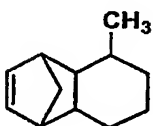
等のトリシクロ[4.3.0.1^{2.5}]-3-デセン誘導体；

【0084】

【化 16】

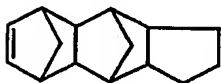


トリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

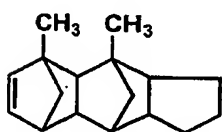


10-メチルトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン

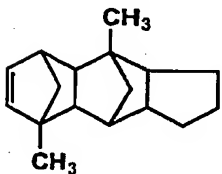
等のトリシクロ[4.4.0.1^{2,5}]-3-ウンデセン誘導体；



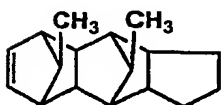
ペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン



1,6-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン

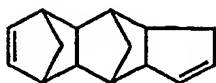


14,15-ジメチルペンタシクロ
[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン

等のペンタシクロ[6.5.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,13}]-4-ペンタデセン誘導体；

【0085】

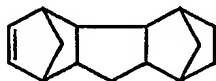
【化17】



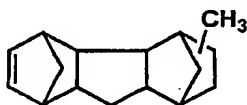
ペンタシクロ

[6.5.1.1^{3.6}.0^{2.7}.0^{9.13}]-4,10-ペンタデカジエン

等のジエン化合物；



ペンタシクロ

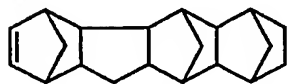
[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ペンタデセン

メチル置換ペンタシクロ

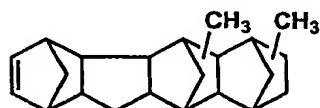
[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ペンタデセン等のペンタシクロ[7.4.0.1^{2.5}.1^{9.12}.0^{8.13}]-3-ペンタデセン誘導体；

【0086】

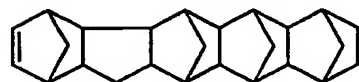
【化18】



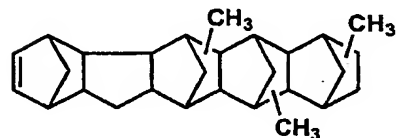
ペンタシクロ

[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン

ジメチル置換ヘプタシクロ

[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン等のヘプタシクロ[8.7.0.1^{3.6}.1^{10.17}.1^{12.15}.0^{2.7}.0^{11.16}]-4-エイコセン誘導体；

ノナシクロ

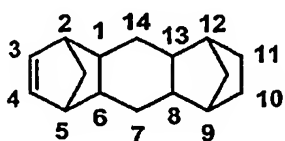
[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-ペンタコセン

トリメチル置換基ノナシクロ

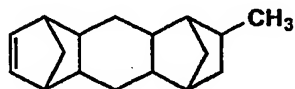
[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-ペンタコセン等のノナシクロ[10.9.1.1^{4.7}.1^{13.20}.1^{15.18}.0^{3.8}.0^{2.10}.0^{12.21}.0^{14.19}]-5-ペンタコセン誘導体；

【0087】

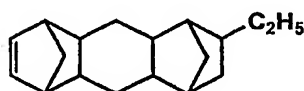
【化19】



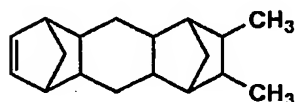
ペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1^{9.12.0^{8.13}}}]-3-ヘキサデセン

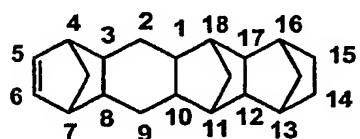
11-メチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1^{9.12.0^{8.13}}}]-3-ヘキサデセン

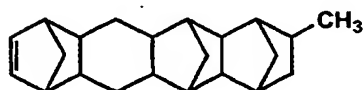
11-エチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1^{9.12.0^{8.13}}}]-3-ヘキサデセン

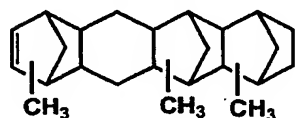
10,11-ジメチルペンタシクロ

[8.4.0.1^{2.5.1^{9.12.0^{8.13}}}]-3-ヘキサデセン等のペンタシクロ[8.4.0.1^{2.5.1^{9.12.0^{8.13}}}]-3-ヘキサデセン誘導体；

ヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4.7.1^{11.18.1^{13.16.0^{3.8.0^{12.17}}}}}]-5-ヘンエイコセン

15-メチルヘプタシクロ

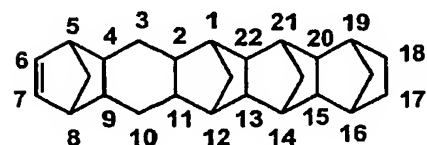
[8.8.0.1^{4.7.1^{11.18.1^{13.16.0^{3.8.0^{12.17}}}}}]-5-ヘンエイコセン

トリメチルヘプタシクロ

[8.8.0.1^{4.7.1^{11.18.1^{13.16.0^{3.8.0^{12.17}}}}}]-5-ヘンエイコセン等のヘプタシクロ[8.8.0.1^{4.7.1^{11.18.1^{13.16.0^{3.8.0^{12.17}}}}]-5-ヘンエイコセン誘導体；}

【0088】

【化20】



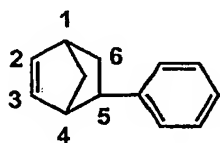
ノナシクロ

[10.10.1.1^{5.8.1^{14.21.1^{16.19.0^{2.11.0^{4.9.0^{13.22.0^{15.20}}}}}}]-5-ヘキサコセン}等のノナシクロ[10.10.1.1^{5.8.1^{14.21.1^{16.19.0^{2.11.0^{4.9.0^{13.22.0^{15.20}}}}}]-5-ヘキサコセン誘導体；}}

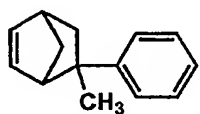
【0089】

【化21】

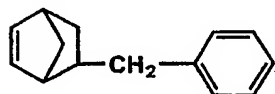
そしてさらには、



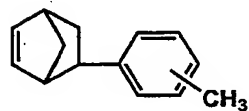
5-フェニル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン



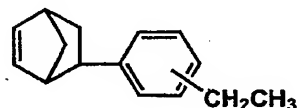
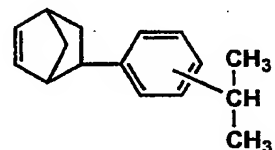
5-メチル-5-フェニル[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-ベンジル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

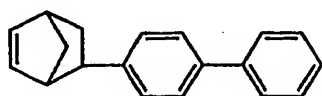


5-トリル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン

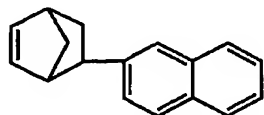
5-(エチルフェニル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン5-(イソプロピルフェニル)-ビスクロ
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0090】

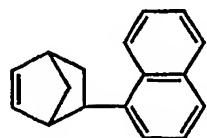
【化22】



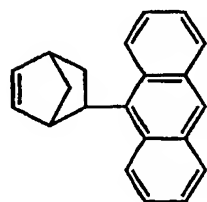
5-(ビフェニル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



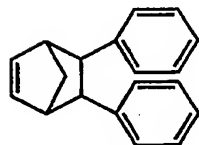
5-(βーナフチル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



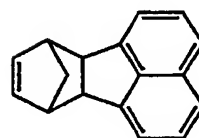
5-(αーナフチル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



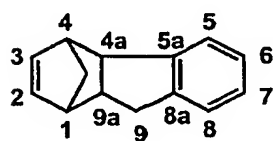
5-(アントラセニル)ービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン

【0091】
【化23】

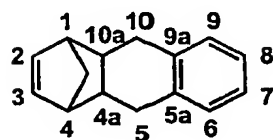
5,6ージフェニルービスクロ[2.2.1]ヘプトー2ーエン



シクロペンタジエンーアセナフチレン付加物



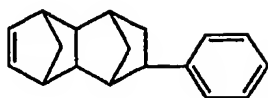
1,4ーメタノー1,4,4a,9aーテトラヒドロフルオレン



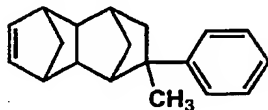
1,4ーメタノー1,4,4a,5,10,10aーヘキサヒドロアントラセン

【0092】

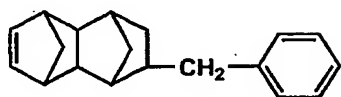
【化 24】



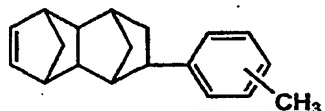
8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



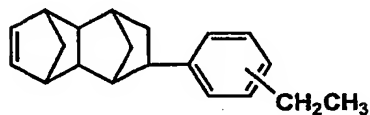
8-メチル-8-フェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



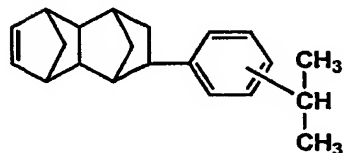
8-ベンジル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



8-トリル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



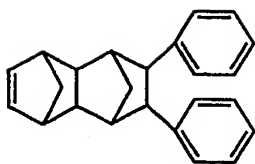
8-(エチルフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン



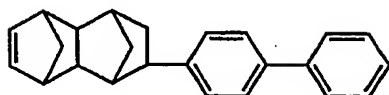
8-(イソプロピルフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2,5}.1^{7,10}]-3-ドデセン

【0093】

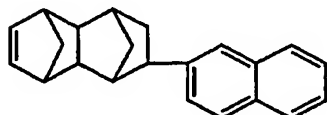
【化 25】



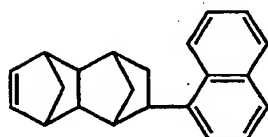
8,9-ジフェニル-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



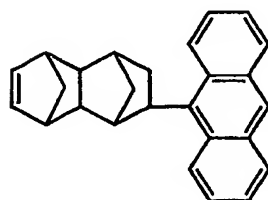
8-(ビフェニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



8-(β-ナフチル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



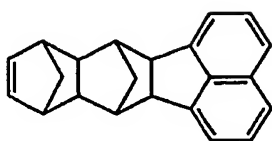
8-(α-ナフチル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン



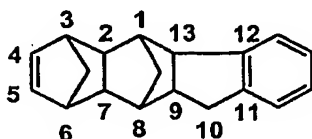
8-(アントラセニル)-テトラシクロ
[4.4.0.1^{2.5}.1^{7.10}]-3-ドデセン

【0094】

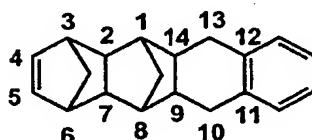
【化26】



(シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物)にシクロペンタジエンをさらに付加した化合物



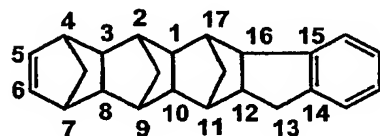
11,12-ベンゾーペンタシクロ[6.5.1.1^{3.6.0}^{2.7.0}^{9.13}]-4-ペンタデセン



11,12-ベンゾーペンタシクロ[6.6.1.1^{3.6.0}^{2.7.0}^{9.14}]-4-ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ[6.6.1.1^{3.6.1}^{10.13.0}^{2.7.0}^{9.14}]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾーヘプタシクロ[8.7.0.1^{2.9.1}^{4.7.1}^{11.17.0}^{3.8.0}^{12.16}]-5-エイコセン

【0095】

重合体を構成する非環状オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの直鎖状 α -オレフィン；4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテンなどの分岐状 α -オレフィンなどが挙げられる。好ましくは、炭素原子数が2~20の α -オレフィンが好ましい。このような直鎖状または分岐状の α -オレフィンは置換基で置換されていても良く、また1種単独、或いは2種以上組合わせて用いることができる。

【0096】

置換基としては、種々のものが挙げられ特に制限はないが、代表的なものとしてアルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、

、アルケニル、シクロアルキル、シクロアルケニル、アルキニル、複素環、アルコキシ、アリールオキシ、複素環オキシ、シロキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、複素環チオ、チオウレイド、ヒドロキシル及びメルカプトの各基、並びにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基、スルホニル、スルフィニル、スルホニルオキシ、スルファモイル、ホスホリル、カルバモイル、アシル、アシルオキシ、オキシカルボニル、カルボキシル、シアノ、ニトロ、ハロゲン置換アルコキシ、ハロゲン置換アリールオキシ、ピロリル、テトラゾリル等の各基及びハロゲン原子等が挙げられる。

【0097】

上記アルキル基としては炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。アリール基としてはフェニル基が好ましい。

【0098】

アシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基；スルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基；アルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記のアルキル基、アリール基が挙げられる。

【0099】

アルケニル基としては炭素数2～23のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。シクロアルケニル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

【0100】

ウレイド基としてはアルキルウレイド基、アリールウレイド基；スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基；複素環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル等；飽和複素環としては5～7員のものが好ましく、具体的にはテトラヒドロピラニル、テトラヒドロチオピラニル等；複素環オキシ基としては5～7員の複素環を有するものが好ましく、例えば、3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ、1-フェニルテトラゾール-5-オキシ等；複素環チオ基としては5～7員の複素環チオ基が好ましく、例えば、2-ピリジルチオ、2-ベンゾチアゾリルチオ、2, 4-ジフェノキシ-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ等；シロキシ基としてはトリメチルシロキシ、トリエチルシロキシ、ジメチルブチルシロキシ等；イミド基としては琥珀酸イミド、3-ヘプタデシル琥珀酸イミド、フタルイミド、グルタルイミド等；スピロ化合物残基としてはスピロ[3. 3]ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3. 3. 1. 1. 3. 7]デカン-1-イル、7, 7-ジメチル-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0101】

スルホニル基としては、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ハロゲン置換アルキルスルホニル基、ハロゲン置換アリールスルホニル基等；スルフィニル基としては、アルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；スルホニルオキシ基としては、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等；スルファモイル基としては、N, N-ジアルキルスルファモイル基、N, N-ジアリールスルファモイル基、N-アルキル-N-アリールスルファモイル等；ホスホリル基としては、アルコキシホスホリル基、アリールオキシホスホリル基、アルキルホスホリル基、アリールホスホリル基等；カルバモイル基としては、N, N-ジアルキルカルバモイル基、N, N-ジアリールカルバモイル基、N-アルキル-N-アリールカルバモイル基等；アシル基としては、アルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；アシルオキシ基としては、アルキルカルボニルオキシ基等；オキシカルボニル基としては、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基等；ハロゲン置換アルコキシ基としては α -ハロゲン置換アルコキシ基等；

ハロゲン置換アリールオキシ基としては、テトラフルオロアリールオキシ基、ペンタフルオロアリールオキシ基等；ピロリル基としては1-ピロリル等；テトラゾリル基としては1-テトラゾリル等の各基が挙げられる。

【0102】

上記置換基の他に、トリフルオロメチル、ヘプタフルオロ*i*-プロピル、ノニルフルオロ*t*-ブチル等の各基や、テトラフルオロアリール基、ペンタフルオロアリール基なども好ましく用いられる。更に、これらの置換基は、他の置換基で置換されてもよい。

【0103】

本発明に係る重合体中の非環状モノマー含有量は、成形性の観点から20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上、90質量%以下であることがより好ましく、30質量%以上、85質量%以下であることが更に好ましい。

【0104】

本発明に係る重合体のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは80~250℃、より好ましくは90~220℃、最も好ましくは100~200℃の範囲である。数平均分子量(M_n)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定されるポリスチレン換算値で、好ましくは10,000~1,000,000、より好ましくは20,000~500,000、最も好ましくは50,000~300,000の範囲である。分子量分布は、上記 M_n と同様にGPCで測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)との比(M_w/M_n)で表したときに、好ましくは2.0以下である。 M_w/M_n が大きすぎると、成形体の機械的強度や耐熱性が低下する。特に機械的強度、耐熱性、成形加工性を向上させるには、 M_w/M_n が1.8以下がより好ましく、1.6以下が特に好ましい。

【0105】

重合時の温度は、0~200℃、好ましくは50~150℃の範囲から選ばれ、圧力は大気圧~100気圧の範囲から選ばれる。また、重合体帯域に水素を存在させることによって、生成する重合体の分子量を容易に調整することができる。

【0106】

本発明に係るオレフィン系樹脂は、1成分の環状モノマーから合成された高分子でもよいが、好適には2成分以上の環状モノマー、或いは環状モノマーと非環状モノマーを用いて合成された重合体を選ばれる。この重合体については、100成分以上のモノマーを用いて製造しても良いが生産効率重合安定性からモノマーの混合は10成分以下が好ましい。更に好ましいのは、5成分以下である。

【0107】

また、得られた重合体は、結晶性高分子でも非晶性高分子でもかまわないが、好ましくは非晶性高分子が良い。

【0108】

本発明に係る重合体及び重合体の炭素-炭素不飽和結合(芳香環含む)を水素添加する方法には、公知の方法を用いることができるが、中でも、水素添加率を高くし、且つ水素添加反応と同時に起こる重合体鎖切断反応を少なくするためには、有機溶媒中、ニッケル、コバルト、鉄、チタン、ロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム及びレニウムから選ばれる少なくとも1つの金属を含む触媒を用いて水素添加反応を行なうのが好ましい。水素化触媒は、不均一触媒、均一触媒のいずれも使用可能である。不均一系触媒は、金属または金属化合物のままで、又は適当な担体に担持して用いることができる。担体としては、例えば、活性炭、シリカ、アルミナ、炭化カルシウム、チタニア、マグネシア、ジルコニア、ケイソウ土、炭化珪素等が挙げられ、触媒の担持量は、触媒合計質量に対する金属含有量で、通常0.01~80質量%、好ましくは0.05~60質量%の範囲である。均一系触媒は、ニッケル、コバルト、チタンまたは鉄化合物と有機金属化合物(例えば、有機アルミニウム化合物、有機リチウム化合物等)とを組み合わせた触媒、またはロジウム、パラジウム、白金、ルテニウム、レニウム等の有機金属錯体触媒を用いることができる。これらの水素添加触媒は、それぞれ単独で、或いは2種類以上組み合わせ使用す

ことができ、その使用量は、重合体100質量部に対して、通常、0.01~100質量部、好ましくは0.05~50質量部、より好ましくは0.1~30質量部である。水素添加反応温度は、通常0~300℃の温度であり、好ましくは室温~250℃、特に好ましくは50~200℃の温度範囲である。

【0109】

また、水素圧力は、通常0.1MPa~30MPa、好ましくは1MPa~20MPa、より好ましくは2MPa~15MPaである。得られた水素添加物の水素添加率は、耐熱性や耐候性の観点から、¹H-NMRによる測定において、主鎖の炭素-炭素不飽和結合の通常90%以上、好ましくは95%以上、より好ましくは97%以上である。水素化率が低いと、得られる重合体の透過率、低複屈折性、熱安定性等の光学特性が低下する。

【0110】

本発明に係る重合体及び重合体の水素添加反応において用いられる溶媒としては、本発明に係る重合体及び重合体を溶解し、溶媒自体が水素添加されないものであれば特に制限はなく、例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ジメチルシクロヘキサン、デカリンなどの脂肪族環状炭化水素、メチレンジクロリド、ジクロロエタン、ジクロロエチレン、テトラクロロエタン、クロルベンゼン、トリクロルベンゼンなどのハロゲン化炭化水素等が挙げられ、これらは2種以上混合して使用してもよい。

【0111】

本発明に係る重合体又は重合体の水素添加物の製造は、重合体溶液から重合体又は重合体水素添加物を単離した後、再度溶媒に溶解しても可能であるが、単離することなく、上記有機金属錯体と有機アルミニウム化合物からなる水素添加触媒を加えることにより水素添加反応を行う方法を採用することもできる。水素添加反応の終了後、公知の方法により重合体に残存する水素添加触媒を除去することができる。例えば、吸着剤による吸着法、良溶媒による溶液に乳酸等の有機酸と貧溶媒と水とを添加し、この系を常温下或いは加温下に於いて抽出除去する方法、更には良溶媒による溶液または重合体スラリーを窒素または水素ガスの雰囲気下でトリメチレンジアミン、アニリン、ピリジン、エタンジアミド、水酸化ナトリウム等の塩基性化合物で接触処理した後、或いは接触処理と同時に酢酸、クエン酸、安息香酸、塩酸等の酸性化合物を接触処理した後、洗浄除去する方法等が挙げられる。

【0112】

本発明に係る重合体又は重合体の水素添加物溶液から重合体水素化物の回収法は、特に限定されず、公知の方法を用いることができる。例えば、攪拌下の貧溶媒中に反応溶液を排出し重合体水素化物を凝固させ濾過法、遠心分離法、デカンテーション法等により回収する方法、反応溶液中にスチームを吹き込んで重合体水素化物を析出させるスチームストリップング法、反応溶液から溶媒を加熱等により直接除去する方法等が挙げられる。

【0113】

本発明に係る重合体又は重合体に水素添加方法を用いると、水素添加率は90%以上が容易に達成でき、95%以上、特に99%以上とすることが可能であり、この様にして得られる重合体又は重合体の水素添加物は、容易に酸化されることがなく、優れた重合体又は重合体水素添加物となる。

【0114】

(樹脂組成物の調製方法)

本発明に係る樹脂組成物の調製方法について説明する。

【0115】

本発明に係る樹脂組成物は、成型する工程(成型プロセス)の前に、特定の加工処理をすることが好ましく、加工処理の段階で通常樹脂に添加される可塑剤、酸化防止剤、その他の添加剤を加えても良い。

【0116】

本発明に係る樹脂組成物の調製方法としては、混練プロセスまたは混合物を溶媒に溶解、溶媒除去、乾燥を経て組成物を得るプロセス等が好ましい調製方法として挙げられるが、更に好ましい調製方法は、混練プロセスである。また、混練プロセスとして、通常の樹脂の配合に用いる混練装置を用いることができる。例えば、ロール、バンバリーミキサ、二軸混練機、ニーダールダなどを用いることができるが、好ましくは、バンバリーミキサ、二軸混練機、ニーダールダ等が挙げられる。樹脂の酸化を防ぐ目的で、密閉系で混練可能な装置が好適に使用され、更に好ましくは、窒素やアルゴンなどの不活性ガス化で混練プロセスを行うことが望ましい。

【0117】

《その他の配合剤》

本発明に係る樹脂組成物の調製時や樹脂組成物の成型工程においては、必要に応じて各種添加剤（配合剤ともいう）を添加することができる。添加剤については、格別限定はないが、酸化防止剤、熱安定剤、耐光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤などの安定剤；滑剤、可塑剤などの樹脂改質剤；染料や顔料などの着色剤；帯電防止剤、難燃剤、フィラーなどが挙げられる。これらの配合剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができ、その配合量は本発明に記載の効果を損なわない範囲で適宜選択される。

【0118】

《酸化防止剤》

本発明に用いられる酸化防止剤について説明する。

【0119】

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、成型時の酸化劣化等によるレンズの着色や強度低下を防止できる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせることで、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、本発明に係る重合体100質量部に対して好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

【0120】

フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-tert-アミル-6-(1-(3,5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物；オクタデシル-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン[すなわちペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)]、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)などのアルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオール、1,3,5-トリアジン、4-ビスオクチルチオール、1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオール、4,6-ビス-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物；などが挙げられる。

【0121】

リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用される物であれば格別な限定はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイト、10-（3，5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）-9，10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドなどのモノホスファイト系化合物；4，4'-ブチリデン-ビス（3-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト）、4，4'-イソプロピリデン-ビス（フェニル-ジ-アルキル（C12～C15）ホスファイト）などのジホスファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-*tert*-ブチルフェニル）ホスファイトなどが特に好ましい。

【0122】

イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル3，3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル3，3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3，3'-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3，3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-（ β -ラウリル-チオ-プロピオネート）、3，9-ビス（2-ドデシルチオエチル）-2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカンなどが挙げられる。

【0123】

《耐光安定剤》

本発明に用いられる耐光安定剤について説明する。

【0124】

耐光安定剤としては、ベンゾフェノン系耐光安定剤、ベンゾトリアゾール系耐光安定剤、ヒンダードアミン系耐光安定剤などが挙げられるが、本発明においては、レンズの透明性、耐着色性等の観点から、ヒンダードアミン系耐光安定剤を用いるのが好ましい。ヒンダードアミン系耐光安定剤（以下、HALSと記す。）の中でも、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒として用いたGPCにより測定したポリスチレン換算のMnが1，000～10，000であるものが好ましく、2，000～5，000であるものがより好ましく、2，800～3，800であるものが特に好ましい。Mnが小さすぎると、該HALSをブロック共重合体に加熱溶融混練して配合する際に、揮発のため所定量を配合できなかったり、射出成型等の加熱溶融成型時に発泡やシルバーストリークが生じるなど加工安定性が低下する。また、ランプを点灯させた状態でレンズを長時間使用する場合に、レンズから揮発性成分がガスとなって発生する。逆にMnが大き過ぎると、ブロック共重合体への分散性が低下して、レンズの透明性が低下し、耐光性改良の効果が低減する。したがって、本発明においては、HALSのMnを上記範囲とすることにより加工安定性、低ガス発生性、透明性に優れたレンズが得られる。

【0125】

このようなHALSの具体例としては、N，N'，N''，N'''-テトラキス-〔4，6-ビス-〔ブチル-（N-メチル-2，2，6，6-テトラメチルピペリジン-4-イル）アミノ〕-トリアジン-2-イル〕-4，7-ジアザデカン-1，10-ジアミン、ジブチルアミンと1，3，5-トリアジンとN，N'-ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）ブチルアミンとの重縮合物、ポリ〔（1，1，3，3-テトラメチルブチル）アミノ-1，3，5-トリアジン-2，4-ジイル〕-〔（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ〕ヘキサメチレン〔（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ〕、1，6-ヘキサンジアミン-N，N'-ビス（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）とモルフォリン-2，4，6-トリクロロ-1，3，5-トリアジンとの重縮合物、ポリ〔（6-モルフォリノ-5-トリアジン-2，4-ジイル）（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ〕-ヘキサメチレン〔（2，2，6，6-テトラメチル-4-ピペリジル）イミノ〕などの、ピ

ペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量HALS; コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物などの、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量HALS等が挙げられる。

【0126】

これらの中でも、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル] (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]ヘキサメチレン (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物などのMnが2, 000~5, 000のものが好ましい。

【0127】

本発明に係る樹脂組成物に対する上記配合量は、重合体100質量部に対して、好ましくは0.01~20質量部、より好ましくは0.02~15質量部、特に好ましくは0.05~10質量部である。添加量が少なすぎると耐光性の改良効果が十分に得られず、屋外で長時間使用する場合等に着色が生じる。一方、HALSの配合量が多すぎると、その一部がガスとなって発生したり、樹脂への分散性が低下して、レンズの透明性が低下する。

【0128】

また、本発明に係る樹脂組成物に、更に最も低いガラス転移温度が30℃以下である化合物を配合することにより、透明性、耐熱性、機械的強度などの諸特性を低下させることなく、長時間の高温高湿度環境下での白濁を防止できる。

【0129】

《光学用樹脂レンズの作製方法》

次いで、本発明の光学用樹脂レンズの作製方法について説明する。

【0130】

本発明の光学用樹脂レンズは、まず、樹脂組成物(樹脂単独の場合もあれば、樹脂と添加剤との混合物の場合もある)を調製し、次いで、得られた樹脂組成物を成型する工程を含む。

【0131】

本発明に係る樹脂組成物の成型方法について説明する。

【0132】

本発明に係る樹脂組成物の成型物は、前記樹脂組成物からなる成型材料を成型して得られる。成型方法としては、格別制限されるものはないが、低複屈折性、機械強度、寸法精度等の特性に優れた成型物を得る為には熔融成型が好ましい。熔融成型法としては、例えば、市販のプレス成型、市販の押し出し成型、市販の射出成型等が挙げられるが、射出成型が成型性、生産性の観点から好ましい。

【0133】

成型条件は使用目的、または成型方法により適宜選択されるが、例えば、射出成型における樹脂組成物(樹脂単独の場合または樹脂と添加物との混合物の両方がある)の温度は、成型時に適度な流動性を樹脂に付与して成型品のヒケやひずみを防止し、樹脂の熱分解によるシルバーストリークの発生を防止し、更に、成型物の黄変を効果的に防止する観点から150℃~400℃の範囲が好ましく、更に好ましくは200℃~350℃の範囲であり、特に好ましくは200℃~330℃の範囲である。

【0134】

本発明に係る成型物は、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、チューブ状、繊維状、フィルムまたはシート形状など種々の形態で使うことができ、また、低複屈折性、透明性

、機械強度、耐熱性、低吸水性に優れるため、本発明の光学用樹脂レンズとして用いられるが、その他の光学部品としても好適である

《光学用樹脂レンズ》

本発明の光学用樹脂レンズは、上記の作製方法により得られるが、光学部品への具体的な適用例としては、以下のようである。

【0135】

例えば、光学レンズや光学プリズムとしては、カメラの撮像系レンズ；顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズなどのレンズ；眼鏡レンズなどの全光線透過型レンズ；CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き換え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）などの光ディスクのピックアップレンズ；レーザビームプリンターの $f\theta$ レンズ、センサー用レンズなどのレーザ走査系レンズ；カメラのファインダー系のプリズムレンズなどが挙げられる。

【0136】

光ディスク用途としては、CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き換え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）などが挙げられる。その他の光学用途としては、液晶ディスプレイなどの導光板；偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルムなどの光学フィルム；光拡散板；光カード；液晶表示素子基板などが挙げられる。

【0137】

これらの中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズやレーザ走査系レンズとして好適であり、ピックアップレンズに最も好適に用いられる。

【0138】

本発明の光学用樹脂レンズの用途の一例として、光ディスク用のピックアップ装置に用いる対物レンズとして用いられる例を図1を用いて説明する。

【0139】

本形態では、使用波長が405nmのいわゆる青紫色レーザ光源を用いた「高密度な光ディスク」をターゲットとしている。この光ディスクの保護基板厚は0.1mmであり、記憶容量は約30GBである。

【0140】

図1は、本発明に用いられる光ピックアップ装置の一例を示す模式図である。

【0141】

光ピックアップ装置1において、レーザダイオード(LD)2は、光源であり、波長 λ が405nmの青紫色レーザが用いられるが、波長が390nm～420nmである範囲のものを適宜採用することができる。

【0142】

ビームスプリッタ(BS)3はLD2から入射する光源を対物光学素子(OBL)4の方向へ透過させるが、光ディスク(光情報記録媒体)5からの反射光(戻り光)について、センサーレンズ(SL)6を経て受光センサー(PD)7に集光させる機能を有する。

【0143】

LD2から出射された光束は、コリメータ(COL)8に入射し、これによって無限平行光にコリメートされたのち、ビームスプリッタ(BS)3を介して対物レンズOBL4に入射する。そして光ディスク(光情報記録媒体)5の保護基板5aを介して情報記録面5b上に集光スポットを形成する。ついで情報記録面5b上で反射したのち、同じ経路をたどって、1/4波長板(Q)9によって偏光方向を変えられ、BS3によって進路を曲げられ、センサーレンズ(SL)6を経てセンサー(PD)7に集光する。このセンサーによって光電変換され、電気的な信号となる。

【0144】

なお対物光学素子OBL4は、樹脂によって射出成型された単玉の光学用樹脂レンズである。そしてその入射面側に絞り(AP)10が設けられており、光束径が定められる。ここでは入射光束は3mm径に絞られる。そして、アクチュエータ(AC)11によって

、フォーカシングやトラッキングが行われる。

【0145】

なお、光情報記録媒体の保護基板厚、更にピットの大きさにより、対物光学素子 OBL 4 に要求される開口数も異なる。ここでは、高密度な、光ディスク（光情報記録媒体）5 の開口数は 0.85 としている。

【実施例】

【0146】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0147】

《チタン含有固体触媒成分、共重合体及び水素添加物の合成》

以下に、本発明の共重合体及び水素添加物の代表的合成例を示す。なお、得られた共重合体及び水素添加物の物性値は、以下の方法により測定した。

【0148】

〔平均分子量 (M_n) の測定〕

GPC を使用し、得られた共重合体及び水素添加物をクロロホルムに溶解し、TOSO H 製 HLC-8220 GPC、TSK Gel Super HM-M カラムを使用し、40℃ において流量 0.6 ml/min でポリスチレンスタンダードによって分子量を校正した。

【0149】

〔ガラス転移温度 (T_g) の測定〕

島津製作所製 DSC-50 により、窒素中 10℃/分の昇温速度で、10 mg の共重合体及び水素添加物の粉末を測定し、JIS-K-7121 に規定の方法に従い求めた。

【0150】

〔水素添加率の測定〕

共重合体水素添加物の粉末を重水素化クロロホルムに溶解し、400 MHz 1H -NMR を用いて $\delta = 4.5 \sim 6.0$ ppm の主鎖の炭素-炭素間二重結合に帰属するピークが、水素添加反応によって減少する大きさを算出した。

【0151】

〔チタン含有固体触媒成分の合成例〕

（チタン含有固体触媒成分の調製 1：本発明）

乾燥窒素置換した 500 ml フラスコにジフェニルシランジオール 40 mmol とトルエンを仕込み、これに 3.2 mmol/ml の塩化-n-ブチルマグネシウムのジ-n-ブチルエーテル溶液 25 ml を 25℃ にて十分攪拌下にゆっくり添加した。添加終了後 25℃、1 時間攪拌し、次いで 70℃ に昇温して更に 1 時間攪拌を続けた。25℃ に冷却後、1.0 mmol/ml の安息香酸エチルのトルエン溶液 6 ml を十分攪拌下に添加した。添加終了後、110℃ に昇温し、1.5 時間攪拌を続けた。得られた白色粉末に四塩化チタンの 800 mmol を加え 130℃ に昇温した。昇温途中より黒褐色の粘ちょうで半溶解状態となった。130℃ で 0.5 時間攪拌処理を行ない、次いで n-ヘプタン 200 ml を加えたところ、多量の沈殿が生成した。上澄み液を分離し、沈殿を n-ヘプタン 200 ml で 5 回洗浄して淡黄褐色のチタン含有固体触媒成分 A を得た。得られたチタン含有固体触媒成分 A のチタン含有量は 5.2 質量% であった。

【0152】

（チタン含有固体触媒成分の調製 2：本発明）

上記チタン含有固体触媒成分の調製 1 において、エチルベンゾエートを添加しない以外は同様に行なって、チタン含量が 5.8 質量% のチタン含有固体触媒成分 B を得た。

【0153】

（チタン含有固体触媒成分の調製 3：比較例）

上記チタン含有固体触媒成分の調製 1 において、エチルベンゾエートのトルエン溶液を 20 ml 添加した以外は同様に行なって、チタン含量が 5.0 質量% のチタン含有固体触

媒成分Cを得た。

【0154】

〔共重合体及び水素添加物の合成〕

(合成例1: エチレン・ノルボルネン共重合体A-1の合成(本発明))

減圧乾燥及び窒素置換した15リットルのオートクレーブに、常温でノルボルネン887g(9.42mol)、シクロヘキサン777ml、トリエチルアルミニウム220.4mg(1.93mmol)を加え、続いて攪拌下にエチレンを588kPaまで加圧した後、脱圧し、この加圧脱圧操作を3回繰り返した。その後、系内をエチレンで147kPaに加圧し、昇温を開始し80℃に到達させた。その後エチレンにて内圧が588kPaとなるように加圧した。15分間攪拌した後、チタン含有固体触媒成分の調製1で調製したチタン含有固体触媒成分Aの344.5mgを系内に添加することによって、エチレンとノルボルネンとの共重合を開始させた。重合中、エチレンを連続的に供給することにより内圧を、588kPaに保持した。60分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合で用いて洗浄し、触媒残渣を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置した後、水相を分離除去し、更に蒸留水で2回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、共重合体を析出させた後、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0155】

以上のようにして得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1の収量は273g、GPCで測定した数平均分子量Mnは105, 100、Mw/Mnは1.79であり、ガラス転移点(Tg)は131℃、ノルボルネン含量は45.3mol%であった。

【0156】

(合成例2: ノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1の合成(本発明))

減圧乾燥及び窒素置換した15リットルのオートクレーブに、常温でノルボルネンの887g(9.42mol)、1-ヘキセンの1178ml(9.42mol)、シクロヘキサン777ml、トリエチルアルミニウム220.9mg(1.93mmol)を加え、続いて攪拌下に窒素を588kPaまで加圧した後、脱圧し、この加圧脱圧操作を3回繰り返した。その後、系内を窒素で147kPaに加圧し、昇温を開始し100℃に到達させた。その後窒素にて内圧が588kPaとなるように加圧した。15分間攪拌した後、チタン含有固体触媒成分の調製2で調製したチタン含有固体触媒成分Bの350.0mgを系内に添加することによって、ノルボルネンと1-ヘキセンとの共重合を開始させた。重合中、窒素を連続的に供給することにより内圧を588kPaに保持した。60分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1リットルに対して濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合で用いて洗浄し触媒残渣を水相に移行させた。この接触混合溶液を静置した後、水相を分離除去し更に蒸留水で2回水洗し、重合液相を油水分離した。次いで、油水分離された重合液相を3倍量のアセトンと強攪拌下に接触させ、共重合体を析出させた後、アセトンで十分に洗浄し固体部(共重合体)を濾過により採取した。窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0157】

以上のようにして得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1の収量は266g、GPCで測定した数平均分子量Mnは83, 900、Mw/Mnは1.94であり、ガラス転移点(Tg)は124℃、ノルボルネン含量は60.2mol%であった。

【0158】

(合成例3: エチレン・ノルボルネン共重合体C-1の合成(比較例))

上記合成例1において、チタン含有固体触媒成分の調製1で調製したチタン含有固体触媒成分Aの221.3mg(1.94mmol)を系内に添加する以外は同様に行なってエチレン・ノルボルネン共重合体C-1を得た。エチレン・ノルボルネン共重合体C-1

の収量は 296 g、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 112, 400、 M_w/M_n は 1.84 であり、ガラス転移点 (T_g) は 134℃、ノルボルネン含量は 48.6 mol % であった。

【0159】

(合成例 4: 炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 A-2 の合成 (本発明))

25 リットルのオートクレーブに、上記合成例 1 で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 A-1 の 250.0 g を、乾燥テトラヒドロフラン (13.5 L) に溶解して、水素添加触媒として予め調製したジクロロトリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム (200 mg、0.21 mmol) とトリエチルアルミニウム (125 mg、1.06 mmol) の乾燥テトラヒドロフラン (1.5 L) 溶液を加え、水素圧 8.5 MPa、165℃ で 5 時間水素添加反応を行った後、温度を室温まで戻し水素ガスを放出した。

【0160】

この共重合体水素添加物溶液を、攪拌下のメタノール (50 L) 液中加入して共重合体水素添加物を析出させ、濾別分離後真空乾燥を行うことにより白色粉末状の炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 A-2 を得た。得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 A-2 の 1H -NMR から算出した水素添加率は、主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 98, 700、 M_w/M_n は 1.69 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 128℃ であった。

【0161】

(合成例 5: 炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 B-2 の合成 (本発明))

上記合成例 4 において、合成例 1 で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 A-1 に代えて、合成例 2 で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体 B-1 を用いた以外は同様に、白色粉末状の炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 B-2 を得た。

【0162】

この炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 B-2 は、 1H -NMR から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 82, 500、 M_w/M_n は 1.83 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 119℃ であった。

【0163】

(合成例 6: 炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 C-2 の合成 (比較例))

上記合成例 4 において、合成例 1 で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 A-1 に代えて、合成例 3 で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 C-1 を用いた以外は同様にして白色粉末状の炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 C-2 を得た。

【0164】

この炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体 C-2 は、 1H -NMR から算出した水素添加率は主鎖のオレフィンのプロトンに帰属するピークが認められず、その水素添加率は 100% であり、GPC で測定した数平均分子量 M_n は 103, 700、 M_w/M_n は 1.71 であり、DSC で測定したガラス転移温度は 124℃ であった。

【0165】

実施例 1

《光学用樹脂レンズの作製》

〔光学用樹脂レンズ 1 の作製: 本発明〕

上記合成例 1 で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体 A-1 の 200 g を、ポリラボシステム (英弘精機 (株) 製) を用いて、窒素雰囲気下 190℃ で 10 分間混練を行った。上記と同一条件で 10 バッチの混練を行った材料を作製し、粉碎した。粉碎された材料を用いて、インライン射出成型機により、型締圧力 490 kN、金型温度 120℃、射出圧力 69.0 MPa で射出成型を行い、直径 1 cm の光学用樹脂レンズ 1 を 20 個作製した。

【0166】

【光学用樹脂レンズ2の作製：本発明】

上記光学用樹脂レンズ1の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、合成例2で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ2を20個作製した。

【0167】

【光学用樹脂レンズ3の作製：比較例】

上記光学用樹脂レンズ1の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、合成例3で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体C-1を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ3を20個作製した。

【0168】

《光学用樹脂レンズの耐久性評価》

上記作製した光学用樹脂レンズ1～3の各々を、図1に示す光ピックアップ装置の対物レンズとして用い、60℃の雰囲気下、15mWの青色レーザー光（波長405nm）を500時間連続照射、2000時間連続照射した時の各々の連続照射後のレンズの白濁の度合いを目視観察し、下記の基準にしたがって耐久性の評価を行った。

【0169】

- ：白濁発生等が全くなく、実用上許容の範囲にある
 - △：僅かに白濁発生が観察されるが、実用上許容の範囲にある
 - ×：白濁発生等が明らかに観察され、実用上不可である
- 以上により得られた評価結果を、表1に示す。

【0170】

【表1】

光学用樹脂 レンズ番号	連続照射時の耐久性		備考
	500時間	2000時間	
1	○	△	本発明
2	○	○	本発明
3	×	×	比較例

【0171】

表1に記載の結果より明らかなように、比較の光学用樹脂レンズ3に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ1及び2は優れた耐久性を示すことが明らかである。

【0172】

実施例2

《光学用樹脂レンズの作製》

【光学用樹脂レンズ4の作製：本発明】

実施例1に記載の光学用樹脂レンズ1の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、前記合成例4で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ4を20個作製した。

【0173】

【光学用樹脂レンズ5の作製：本発明】

上記光学用樹脂レンズ4の作製において、炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2に代えて、前記合成例5で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体B-2を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ5を20個作製した。

【0174】

【光学用樹脂レンズ6の作製：比較例】

上記光学用樹脂レンズ4の作製において、炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2に代えて、前記合成例6で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体C-2

を用いた以外は同様にして、直径1cmの光学用樹脂レンズ6を20個作製した。

【0175】

《光学用樹脂レンズの耐久性評価》

上記作製した光学用樹脂レンズ4～6の各々を、実施例1に記載の方法と同様にして耐久性の評価を行い、得られた結果を表2に示す。

【0176】

【表2】

光学用樹脂 レンズ番号	連続照射時の耐久性		備考
	500時間	2000時間	
4	○	△	本発明
5	○	○	本発明
6	×	×	比較例

【0177】

表2に記載の結果より明らかなように、比較の光学用樹脂レンズ6に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ4及び5は優れた耐久性を示すことが明らかである。

【0178】

実施例3

《光学用樹脂レンズの作製》

〔光学用樹脂レンズ7の作製〕

前記合成例1で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体A-1を、実施例1に記載の光学用樹脂レンズ1の作製と同様な方法で調製して粉碎物とし、インライン射出成型機で、型締圧力490kN、金型温度120℃、射出圧力67.0MPaで射出成型を行った。このとき、樹脂フィード量100gに対し、0.5gのイルガノックス1010（チバ・ガイギー社製、フェノール系酸化防止剤）を添加しながら、直径1cmの光学用樹脂レンズ7を20個作製した。

【0179】

〔光学用樹脂レンズ8～12の作製〕

上記光学用樹脂レンズ7の作製において、エチレン・ノルボルネン共重合体A-1に代えて、前記合成例2で得られたノルボルネン・1-ヘキセン共重合体B-1、合成例3で得られたエチレン・ノルボルネン共重合体C-1、合成例4で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体A-2、合成例5で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体B-2、合成例6で得られた炭素-炭素二重結合を水素化した共重合体C-2にそれぞれ変更した以外は同様にして、光学用樹脂レンズ8～12を作製した。

【0180】

《光学用樹脂レンズの耐久性評価》

上記作製した光学用樹脂レンズ7～12の各々を、実施例1に記載の方法と同様にして耐久性の評価を行い、得られた結果を表3に示す。

【0181】

【表 3】

光学用樹脂 レンズ番号	連続照射時の耐久性		備考
	500時間	2000時間	
7	○	○	本発明
8	○	○	本発明
9	×	×	比較例
10	○	○	本発明
11	○	○	本発明
12	×	×	比較例

【0182】

表3に記載の結果より明らかなように、比較の光学用樹脂レンズ9、12に比べて、本発明の光学用樹脂レンズ7、8、10、11はそれぞれ優れた耐久性を示すことが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【0183】

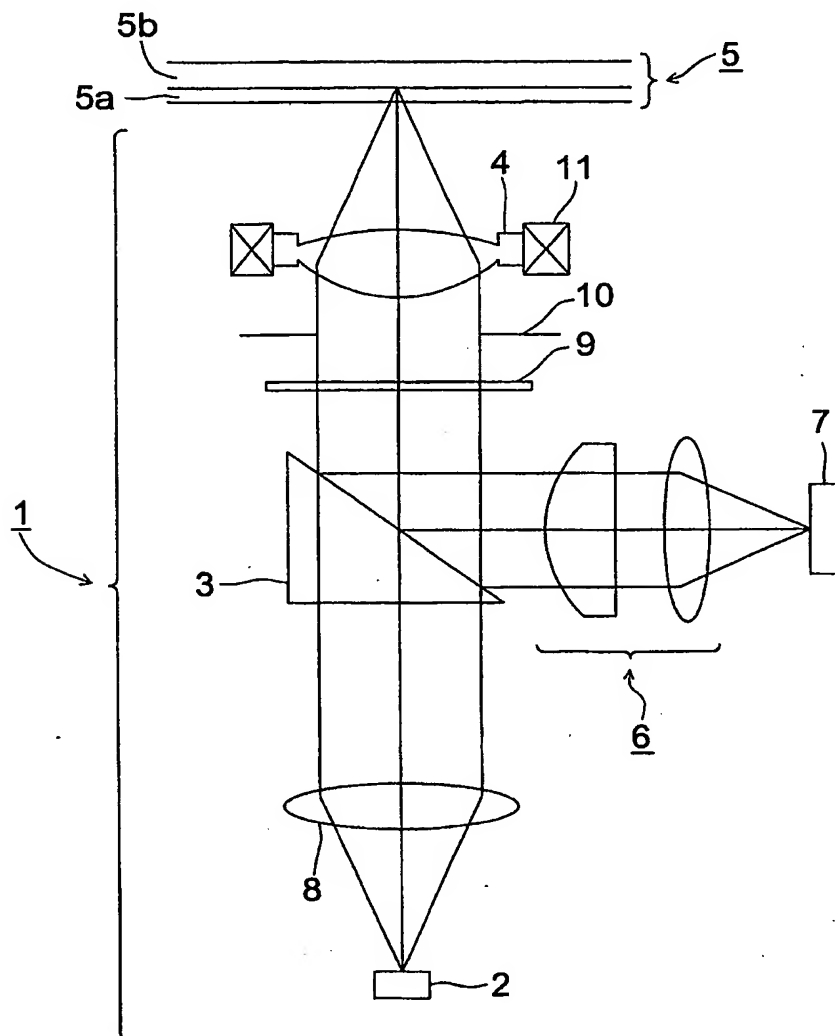
【図1】本発明の光学用樹脂レンズが対物レンズとして用いられている光ディスク用のピックアップ装置の一例を示す模式図である。

【符号の説明】

【0184】

- 1 光ピックアップ装置
- 2 レーザダイオード
- 3 ビームスプリッタ
- 4 対物光学素子（対物レンズともいう）
- 5 光ディスク
- 5a 保護基板
- 5b 情報記録面
- 6 センサーレンズ
- 7 センサー
- 8 コリメータ
- 9 1/4波長板
- 10 絞り
- 11 アクチュエータ

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 本発明の目的は、長時間のレーザ照射あるいはその他の光エネルギー照射条件下でも、光学特性が劣化せずに高耐久性を示す光学用樹脂レンズを提供する。

【解決手段】 (a) 少なくとも1種のシラノール化合物、(b) 少なくとも1種のグリニヤール化合物、(c) 少なくとも1種のハロゲン化チタン及び(d) アミン、酸アミド、ホスフィン、リン酸エステル、リン酸アミド、ケトン及びカルボン酸エステルから選ばれた少なくとも1種の電子供与化合物とを、 $0 \leq (d) / (b) < 0.1$ (mol/mol) の条件で接触させて得られるチタン含有固体触媒成分と、有機アルミニウム化合物からなる触媒系とを用いて、オレフィンを重合して得られる重合体を用いることを特徴とする光学用樹脂レンズ。

【選択図】 なし

認定 - 付加情報

特許出願の番号	特願 2004-051516
受付番号	50400313252
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成16年 2月27日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成16年 2月26日

特願 2004-051516

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [303000408]

1. 変更年月日 2003年10月 1日

[変更理由] 名称変更

住所変更

住 所 東京都八王子市石川町2970番地
氏 名 コニカミノルタオプト株式会社